

Reference (4)

MANUFACTURE OF AROMATIC CARBONIC ESTER

Publication number: JP54048733

Publication date: 1979-04-17

Inventor: HAINRITSUHI KURIMU; HANSUUYOZEFU BUSHIYU; HANSU RUDORUFU

Applicant: BAYER AG

Classification:





- international: C07C69/96; B01J31/00; B01J31/02; B01J31/12; C07B61/00; C07C67/02; C07C68/06; C07C69/08; B01J31/08; B01J31/02; B01J31/12; C07B61/00; C07C; C07C67/00; C07C68/08; (IPC1-7); B01J31/02; C07C68/06; C07C69/96

- european:

Application number: JP19780096280 19780609

Priority number(s): DE19772736062 19770810

Also published as:

 EP0000879 (A1)
 DE2736062 (A1)
 EP0000879 (B1)
 IT1106869 (B)

Report a data error here

Abstract not available for JP54048733

Abstract of corresponding document: EP0000879

1. A process for the production of aromatic carbonic acid esters by transesterifying dialkyl carbonates with phenols under the elimination of alcohols and in the presence of transesterification catalysts, wherein organo tin compounds of the general formula I (R**1)₄-Sn-(Y)_x 4-x in which Y represents an see diagramm : EP0000879,P5,F2 OH or OR**2 radical, R**2 denoting a C1 -C12 alkyl radical, a C6 -C12 aryl radical or a C7 -C13 alkylaryl radical, and R**1 has the meaning of R**2 and x denotes an integer from 1 to 3, or dialkyl tin oxides each with 1-12 C-Atoms in the alkyl radical or organo tin compounds of the general formula II see diagramm : EP0000879,P5,F4 in which R**1 and R**4 are the same or different and have the above-indicated meaning of R**2, and R**5 has the meaning of R**2 or represents a radical OR**6 in which R**6 has the meaning of R**2 are used as reesterification catalysts, in quantities of from 0.001 to 20% by weight, based on the total amount of the reaction mixture.

.....
 Data supplied from the **esp@canet** database - Worldwide

③日本国特許庁(JP)

④特許出願公開

②公開特許公報 (A)

昭54—48733

①Int. Cl.² 識別記号 ③日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)4月17日
 C 07 C 69/96 16 C 781.1 7824—4H
 B 01 J 31/02 13(9) G 42I 7059—4G 発明の数 1
 C 07 C 68/06 7824—4H 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤芳香族炭酸エステルの製造方法

⑥特 願 昭53—96280

⑦出 願 昭53(1978)8月9日

優先権主張 ⑧1977年8月10日⑨西ドイツ
(DE)⑩P2736062.9

⑪発 明 者 ハインリッヒ・クリム
 ドイツ連邦共和国デー4150クレ
 フエルト・ハイエンバウムシュ
 トラーセ65

同 ハンス・ヨゼフ・ブイシュ

⑫発 明 者 ハンス・ルドルフ
 ドイツ連邦共和国4150クレフ
 エルト・ハイドンシュトラーセ9
 ⑬出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼル
 シャフト
 ドイツ連邦共和国レープエルク
 ーゼン(管地なし)
 ⑭代 理 人 弁理士 小田島平吉

明 細 書

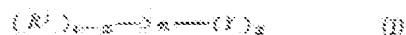
1. [発明の名称]

芳香族炭酸エステルの製造方法

2. [発明の要約]

1. エステル交換反応触媒の存在下にアルコールを除去しながら炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交換反応させることにより芳香族炭酸エステルを製造する方法において、触媒として含有する少なくとも1種の有機錫化合物をエステル交換反応触媒として使用することを特徴とする方法。

2. 該有機錫化合物が式(I)



(式中) R^1 は H 、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ アリール基、又は $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアリール基であり、 R^2 及び R^3 は同一又は相異なり、そして各 R^1 は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ アリール基又は $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアリール基

であり、そして n は 1～8 の整数である)

に対応する有機錫化合物、各アルキル基中に 1～12 個の炭素原子を有するジアルキル錫オキシド、又は式(II)



(式中、 R^4 及び R^5 は同一又は相異なり、そして各 R^4 は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアリール基であり、 R^5 は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ アリール基又は $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアリール基又は基 R^4 であり、ここで R^4 は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ アリール基又は $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアリール基である)

に対応する有機錫化合物から成る群より選ばれた1点である発明の範囲を記載する方法。

- 3 有機錫化合物として、トリメチル錫ジアセテート、トリエチル錫ベンゾエート、トリブチル錫アセテート、トリフェニル錫アセテート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクタチル錫ジラウレート、ジブチル錫アジベート、ノトキントリブチル錫、ノトキントリフェニル錫、フェノキントリエチル錫、ジメトキシジブチル錫、ジメチル錫グリコレート、ジエトキシジブチル錫、ジフェノキシジブチル錫、ジメトキシジフェニル錫、トリエチル錫ヒドロキシド、トリフェニル錫ヒドロキシド、ヘキサエチルスタノキサン、ヘキサブチルスタノキサン、テトラブチルジフェノキシスタノキサン、ジブチル錫オキンド又はジオクタチル錫オキンドを使用する特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 4 有機鉛化合物を全反応化合物を基準として0.001〜2.0重量%の濃度で使用する特許請求

の範囲第1項記載の方法。

5 反応温度が50〜250℃の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の方法。

6 反応温度が100〜200℃の範囲にある特許請求の範囲第5項記載の方法。

7 反応を1〜20気圧の圧力下に行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

8 圧力が1〜5気圧である特許請求の範囲第7項記載の方法。

9 反応を無酸素の存在下に行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

10 樹脂が芳香族又は脂肪族炭化水素である特許請求の範囲第8項記載の方法。

8 〔発明の詳細な説明〕

本発明は脂肪族炭酸エステルを有機錫化合物の存在下にフェノールでエステル交換することによって芳香族炭酸エステルを製造する方法に関する。

樹脂基又はアルカリ化合物の存在下におけるフェノールによる脂肪族炭酸エステルのエステル交換反応は、西ドイツ特許明細書第971,799号 (=GB-P.S. 2,726,277)；第1,020,184号 (=GB-P.S. 808,488)；第1,028,988号及び第1,031,812号 (=GB-P.S. 808,488)から知られる。しかしながら、この方法におけるエステル交換反応は、それらが十分に効果的でなく、故に極めて少量の二酸化炭素が副反応において放出されるという欠点を有する。

西ドイツ公開公報第2,528,412号及び第2,552,997号には、メイス酸、たとえば遷移金属ヘライド、又は対応するアンチオキシ、アムロキシン又はアリールオキシ化合物が触媒として使用されるところの芳香族炭酸エステルの製造のためのエステル交換法が記載されている。元来、

Ti、U、V、Zn、Pb及びSnの公知のメイス酸の内では、チタンのメイス酸のみが経済的興味がある。何故ならば、それらは十分な色相及び透明性を有する唯一のメイス酸であるからである。重合の無いことと、これらのチタンをベースとする樹脂はそれらが最終生成物の無い赤褐色着色を起こすという欠点を有する。この着色は、最終生成物が樹脂基又は溶媒により精製されない場合、たとえばポリカーボネートに關する場合に、特に好ましくない。

従つて、本発明の目的は、チタン触媒のエステル交換反応活性及び透明性と同等なそれを持ち、最終生成物を初ら問題となる様に着色しない触媒を提供することにある。この目的はエステル交換反応触媒として有機錫化合物を使用することにより達成される。従つて、本発明はエステル交換反応触媒としての製造方法を提供する。従つて、本

態は酸媒の存在下でアルコールを除去しながら、炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交換反応させることにより芳香族炭酸エステルを製造する方法において、有機錫化合物を酸媒として使用する方法を提供する。これらの有機錫化合物は鉛-ハロゲン結合を持たないものでなければならない。

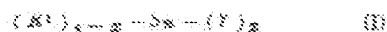
本発明の方法において使用される酸媒の好ましい酸媒作用は、それらがルイス酸とみなされ得るのには他であるという理由で無くべきことである。反対に、ジブチル錫ジクロリド、又はジオクチル錫ジクロリドの如き有機錫ハロゲン化合物は、式の上では三塩化アルミニウム又は四塩化チタンの如き典型的ルイス酸に最も容易に格することができなが全く効果はないことが見出された。

アルコールが除去される速度を目安とする。本発明の方法において使用される酸媒の活性は、たとえばテトラブチルチタネートの如きチタン化合物

の活性とは実質的に異なる。しかしながら、2種類の炭酸生成物、即ち、炭酸アルキルアリール及び炭酸ジアリールにおいて、その割合は炭酸ジアリールの方へずれ。そして二酸化炭素の量の約半分の相当する条件下に除去されるという利点がある。

本発明に依り方法に特に好適な有機錫化合物は

(i) 式(I)

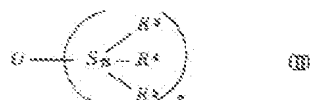


(式中、Yは $O-\overset{O}{\underset{|}{C}}-R^2$ 基、OR基又はOR³基であり、R¹及びR²は同一又は相異なり、そして各々はC₁〜C₁₀-アルキル基、C₁〜C₁₀-アリール基又はC₁〜C₁₀-アルキルアリール基であり、そしてxは1〜8の整数である)

に相当する有機錫化合物；

(ii) 各アルキル基中に1〜18個の炭素原子を有

するジアルキル錫オキシド；又は (iii) 式(II)



(式中、R¹及びR²は同一又は相異なり、そして各々はC₁〜C₁₀-アルキル基、C₁〜C₁₀-アリール基又はC₁〜C₁₀-アルキルアリール基であり、R³はC₁〜C₁₀-アルキル基、C₁〜C₁₀-アリール基又はC₁〜C₁₀-アルキルアリール基又は基OR⁴であり、ここにR⁴はC₁〜C₁₀-アルキル基、C₁〜C₁₀-アリール基又はC₁〜C₁₀-アルキルアリール基である)

に相当する有機錫化合物である。

本発明に依り方法に特に好適な有機錫化合物は、たとえば、トリメチル錫ジアセテート、トリエチル錫ベンゾエート、トリブチル錫アセテート、トリフェニル錫アセテート、ジブチル錫ジアセテ

ート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジノレート、メトキシジブチル錫、トリブチル錫、メトキシトリフェニル錫、フェノキシトリフェニル錫、ジメトキシジブチル錫、ジメチル錫グリコレート、ジエトキシジブチル錫、ジフェノキシジブチル錫、ジメトキシジフェニル錫、トリエチル錫ヒドロキシド、トリフェニル錫ヒドロキシド、ヘキサ-エチルスタノキサン、ヘキサブチルスタノキサン、テトラブチルシフェノキシスタノキサン、ジブチル錫オキシド及びジオクチル錫オキシドである。

必要とされる反応温度においてすら低い割合を有するこれらの化合物、即ち少なくとも4個の炭素原子を含有する有機金属的に結合したアルキル基を有する化合物を使用するのが好ましい。

本発明の方法において使用するための好ましい炭酸ジアルキルは式(III)



(式中、 R^1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -アルキル基である)に相当する炭酸ジアルキルである。炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジブチル、炭酸ジペンチル、炭酸ジヘキシル、及び炭酸ジシクロヘキシルを有利に使用することができる。

本発明の方法において好ましく使用されるフェノールは、式(9)



(式中、 X は水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -アルキル基、ヘロゲン原子、好ましくは塩基、又はニトロ基であり、そして n は1又は2である)に相当する。本発明に従う方法に特に好ましいフ

フェノールの重量比は広い範囲内で変えることができる。そして1:0.5~0.9:1。好ましくは1:0.1~0.5:1の範囲とすることができる。この比は炭酸アルキルアリーム又は炭酸ジアリールが最終生成物として正であるかどうかを決定する。

炭酸ジアリールの他に更に形成された炭酸アルキルアリームは蒸留により容易に分離することができる。又新しいフェノールと反応させるか又は炭酸ジアリールの分離後、なみ未だ存在するフェノールと更に反応させることができる。

反応温度は好ましくは50~250℃の範囲にあり、特に好ましくは、100℃~200℃の範囲にある。反応は1~20気圧の圧力下、好ましくは1~5気圧の圧力下に行なうのが有利である。

脂肪族又は芳香族炭化水素の如き溶媒を適量使用してもよい。

特開第54-48733(A)

エノールは、フェノール、 α 、 β 、 γ -クロレノール、 α 、 β 、 γ -クロロフェノール、 α 、 β 、 γ -エチルフェノール、 α 、 β 、 γ -プロピルフェノール、 α 、 β 、 γ -ニトロフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、及び2,4-ジメチルフェノールである。

一箇フェノールの代わりに、アルキル基中に1~4箇の炭素原子を含有する二価シアリールアルカン。たとえばビスフェノール4の如きビスフェノールを使用することも可能である。それらは反応条件下に開裂せず、従つて直接ポリカーボネートに転化できない。純粋な出発原料を使用する場合には、このようにして得られたポリカーボネートは実質的に無色であり、更に精製することを例ら必要としない。

触媒は金反応混合物を基準として約0.001~2.0重量%の濃度で使用する。炭酸ジアルキル対

本発明の方法の1つの好ましい態様においては、アルコールが反応混合物から放出されるにつれて、適宜不活性ガス流によつてアルコールを塔頂で分離除去しながら、エステル交換反応混合物を比較的長いカラム中で必要とされる反応温度に加熱する。

本発明の方法のうち他の方法によれば、過剰の炭酸ジアルキルを反応せしめられるべきフェノールの懸濁物を添加させ、この間アルコール及び炭酸ジアルキルから成る混合物を連続的に除去する。各成分を分離段階において公知方法で分離することができる。

これらの2種の方法の結果の間には問題とする程の差はない。

本発明の方法により得られる炭酸ジアリールは公知方法によつてポリカーボネートを製造するため又は溶剤抽出の製造のための出発原料として

使用することができる。

実施例 1

4) ガラスリングを充填した2.9メートル高さの金属化カラムにおいて、フェノール470g(5モル)、炭酸ジメチル80g(1モル)、 α -ヘプタン80g及びジフェノキシプロピルアルコール5.7gを底部に添加する。内部温度をヘプタンを露下により加えることによつて18.5℃に保つ。メタノール及びヘプタンの混合物を50.5℃〜60℃にて露液で除去する。反応が進行するにつれて、炭に炭酸ジメチルをカラムの下流部分の1において露下により加える。このようにして、炭酸ジメチル81.5g(8.5モル)の総計を8時間かけて供給する。反応期間中に抽出されたいかなる二酸化炭素も α -水酸化ナトリウムを充填した洗淨ビン中で穏やかな速度により吸収する。反応混合物を1.1メートル高さのカラムにおいて

分別する。メタノール、炭酸ジメチル及びヘプタンから得る最初の露出の後、未反応フェノール81.8g(8.8モル)が80〜87℃/1.8トルにて露出し、炭酸エチルフェニル(α - $\frac{20}{5}$ 1.4870)11.8g(8.78モル)が85〜97℃/1.8トルにて露出し、カラムの除去の後、無活性炭酸ジフェニル80g(0.44モル)が16.5〜17.8℃/1.8トルにて露出する。反応したフェノールをベースとする収率は、炭酸量の88.5%になる。分析によるCU、一定量に換えは、二酸化炭素0.011モルが洗淨ビン中に吸収され、これは使用したカーボネート0.9重量%の損失に相当する。

5) 2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン45.6g(0.2モル)、同時に従つて製造した炭酸ジフェニル47.1g(0.22モル)及びナトリウムメタレート0.008gの混合物を

2.6トルの圧力下にて10℃に保つくりと加熱し、フェノールの大部分を露液により除去する。炭にて圧力を0.2トルに調節し、温度を28.0℃に1時間上昇させ、そして反応物が始ると検出されない程粘りになるまで28.0℃に更に2時間上昇させる。冷却すると、透明な、無色の弾性プラスチックが得られる。このプラスチックは炭酸物から加工して得られた強度特性を有する成形物を形成することができる。

実施例 2

2.9メートル高さの金属化充填カラムにおいて、フェノール470g(5モル)、炭酸ジエチル11.8g(1モル)、キシレン80g及びジノトキシプロピルアルコール5.7gを底部するまで添加する。エタノールが7.8〜8.0℃で露液除去される。炭酸ジエチルを内部温度が16.7〜18.5℃で維持されるような露液においてカラムの下流部分に添加

により導入する。総計2.6モルの炭酸ジエチルを2.8時間にわたつて導入し、その際1.8モルのエタノールを露去する。穏やかな速度の流れる α -水酸化ナトリウムを充填した洗淨ビンを通して洗淨ガスを導く。反応混合物を1メートル高さのカラムにおいて分別する。キシレン及び未反応炭酸ジエチルが露去された後、フェノール80.2gが76〜80℃/1.8トルにて露出する。露液物は濃い灰色である。炭酸エチルフェニル(11.8g=0.68モル; α - $\frac{20}{5}$ 1.4871)は102〜107℃/1.8トルにて露出し、そしてカラムの除去の後、炭酸ジフェニル110g(8.54モル)が16.5〜17.8℃/1.8トルにて露出する。反応したフェノールをベースとする収率は炭酸量の99%以上に相当する。反応の間、CU、0.006モルが除去され、これは0.41重量%のカーボネートの損失に相当する。

実 施 例 2 (比較実施例)

実施例2に記載したのと同じ方法で、フェノール8モルを157〜158℃の内部温度で28時間におたり炭酸ジエチル2.5モルと反応させる。しかし溶媒として4分のチニウムテトラブチレートを使用する。

フェノール28.8gを回収する。炭酸エチルフェニル14.8g(0.9モル)及び炭酸ジフェニル8.2g(0.4モル)が得られる。

反応したフェノールをベースとする収率は、かくして理論量の9.6%になる。C₆H₅・0.614モルが反応期間中に除去され、これは1.95重量%のカーボネートの損失に相当する。

蒸留の前に、反応生成物は深い赤褐色である。蒸留後においてすら、炭酸ジフェニルは依然として赤褐色色調を示す。

実 施 例 4

モル)が蒸気中に抽出され、これは1重量%のカーボネート損失に相当する。

特許出 願 人 バイエル・アグチエンゲゼルシャフト

代 理 人 弁 理 士 小 田 島 平 吉

特開昭54-43733(6)

実施例2に記載したのと同じ装置において、フ

エノール18.80g(20モル)、炭酸ジエチル8.00g(2.54モル)及びテトラブチルフェノキシタノキサン20gを希希にて加熱し、この間エタノールが78℃〜78.6℃で常圧溜出するまで反応を通ず。溜め温度が176℃〜178℃に収得されるような量においてカラムの低い部分にて炭酸ジエチルを加える。全量84.4g(6モル)の炭酸ジエチルを28時間におたり使用する。エタノール25.0g(5.5モル)を溜去する。未反応炭酸ジエチルが溜去した後、フェノール19.89gが82〜88℃/20トルにて溜出し、炭酸エチルフェニル28.1g(1.75モル)及び炭酸ジフェニル8.91g(1.825モル)が114〜118℃/20トルにて溜出する。反応したフェノールをベースとする収率は、かくして理論量の9.85%になる。二酸化炭素1.85g(0.085